

PERMANENT MAGNET HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO OXIDATION AND MANUFACTURE THEREOF**Publication number:** JP63169709**Publication date:** 1988-07-13**Inventor:** KATAHIRA TADAO**Applicant:** TOKIN CORP**Classification:****- international:** *H01F7/02; H01F41/02; H01F7/02; H01F41/02; (IPC1-7): H01F7/02; H01F41/02***- European:****Application number:** JP19870002091 19870108**Priority number(s):** JP19870002091 19870108**Report a data error here****Abstract of JP63169709**

PURPOSE: To obtain a permanent magnet having excellent resistance to oxidation by coating the surface of a magnet with an organometallic compound, tightly bringing a monomer into contact with the surface of the surface-treated magnet and executing a polymerization reaction.

CONSTITUTION: Functional groups capable of functioning as the active sites of vinyl polymerization are introduced to the surface of a magnet through surface treatment by an organometallic compound having double bonds, and a polymerization reaction is executed under the state in which a vinyl group monomer is brought into contact tightly, thus forming an organic polymer film chemically bonded with the surface of the magnet. Consequently, since the double bonds of carbon in the organometallic compound are cloven by the polymerization reaction and covalent-bonded with carbon in an organic polymer, the surface of the magnet and the organic polymer are bound tightly, thus acquiring a film, adhesive strength and stability of which are increased largely, then remarkably improving resistance to oxidation of an Nd.Fe.B group sintering type magnet. Vinyl ethoxysilane, vinyl triisilane, etc. in a silicon compound are cited as the organometallic compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-24044

⑮ Int. Cl.⁵H 01 F 7/02
41/02

識別記号

Z
G

庁内整理番号

7135-5E
2117-5E

②④公告 平成3年(1991)4月2日

発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐酸化性に優れた永久磁石とその製造方法

⑰ 特 願 昭62-2091

⑱ 公 開 昭63-169709

⑲ 出 願 昭62(1987)1月8日

⑳ 昭63(1988)7月13日

⑳ 発 明 者 片 平 忠 夫 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

㉑ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

審 査 官 植 松 伸 二

1

2

FP05-0128 JP
'08.3.18
OA

㉓ 特許請求の範囲

1 R、Fe、Bを主成分として含有する $R_2T_{14}B$ 系磁石材料(ここで、RはY及びCe、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho等の希土類金属、TはAl及びCr、Mn、Fe、Co、Ni等の遷移金属を表す。)より生成してなる焼結型永久磁石と、該焼結型永久磁石の表面に形成され、一分子内に二重結合及びアルコキシ基を含む有機金属化合物に基づく表面処理層と、該表面処理層上に形成され、ビニル重合可能なモノマーを重合反応により重合してなる有機ポリマー皮膜とを有し、前記表面処理層と前記有機ポリマー皮膜との互いの炭素原子は共有結合していることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

2 R、Fe、Bを主成分として含有する $R_2T_{14}B$ 系磁石材料(ここで、RはY及びCe、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho等の希土類金属、TはAl及びCr、Mn、Fe、Co、Ni等の遷移金属を表す。)より生成してなる焼結型永久磁石の表面に、一分子内に二重結合及びアルコキシ基を含む有機金属化合物で、表面処理を施して表面処理層を形成し、該表面処理層上にビニル重合可能なモノマーを配置した後、該モノマーを重合反応により重合して有機ポリマー皮膜に生成し、前記表面処理層と前記有機ポリマー皮膜との互いの炭素原子は共有結合していることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は $Nd_2Fe_{14}B$ 系合金で代表される希土類元素Rと遷移金属Tとからなる $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物磁石のうち、R、Fe、Bを主成分とする焼結型永久磁石に関し、特に耐酸化性を改善したR、Fe、B系焼結型永久磁石に関するものである。

〔従来技術〕

10 $Nd-Fe-B$ で代表される $R-Fe-B$ 系焼結型永久磁石は、従来の希土類永久磁石である $Sm-Co$ 系磁石に比べて高い磁気特性を有する。しかしながら、磁石合金は組織中極めて酸化し易い $Nd-Fe$ 合金相を含み、さらに $R_2Fe_{14}B$ も酸化し易いため、磁気回路などの装置に組み込んだ場合、 $Sm-Co$ に比べて磁石の酸化による特性の劣化及びばらつきが大きい欠点があった。さらに、磁石から発生した酸化物の飛散による周辺部分への汚染を引き起こす問題があった。

20 これらの腐食性を改善する方法として、特開昭60-54406号公報や特開昭60-63903号公報が提案されている。しかしながら、これらの公報に提案されている耐酸化性皮膜は、皮膜形成工程中で多量の水を使用するため、却つて処理工程中で磁石材料が酸化する 경우가多く、耐酸化性が十分とは言えない。

また、スパッター、イオン蒸着法を用いた金属

皮膜形成による酸化防止法では、磁石全面への均一コーティングが困難であるという欠点があり、しかも被覆層組織が、下地面に垂直方向に方向性を持ち、被覆層に微細な間隙が生じ、十分な耐食性が期待できない等の問題がある。

さらに防錆表面処理の一般的方法である塗装法では、塗料の基材が有機ポリマーであるため、金属との親和性が不十分で磁石の部品化工程や使用時において亀裂や剥離が生じ易い欠点があり、しかも反応硬化型の塗料の場合には、痕跡程度の未反応の官能基の経時変化がサビ発生の原因となることもあり、殊にこのような合金系では信頼性が不十分である。

そこで本発明の目的は、上記欠点に鑑み、有機ポリマー皮膜の形成工程において、水を全く使用する必要がなく、且つ、有機ポリマー皮膜を磁石表面に強固に結合した耐酸化性に優れた永久磁石とその製造方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は耐酸化性と塗装法の皮膜の接着強度との向上に係わるものであり、一分子内に二重結合及びアルコキシ基を含む有機金属化合物で磁石表面を被覆し、さらに表面処理を施した磁石表面にビニル重合し得るモノマーを緊密に接触させ、重合反応を行うことにより、該モノマーが与えるポリマーによつて被覆することを特徴とする。

即ち二重結合を有する有機金属化合物で表面処理することにより、ビニル重合の活性点となり得る官能基を磁石表面に導入した後に、ビニル系モノマーを緊密に接触した状態で重合反応を行い、磁石表面に化学的に結合した有機ポリマー皮膜を形成するものである。これは、重合反応により、有機金属化合物の炭素の二重結合は開裂して、有機ポリマーの炭素と共有結合するため、結果的に、磁石表面と有機ポリマーとは強固に結合されることになるからであると解される。これにより従来の塗装法に比較して、接着強度、安定性が大幅に増加した塗膜を得ることができ、Nd・Fe・B系焼結型磁石の耐酸化性を飛躍的に改善することができる。

この目的に使用される有機金属化合物として、ケイ素化合物では、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

などが代表として挙げられ、チタン化合物では、i－プロポキシチタンメタクリレート－i－ステアレートなどが代表として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

5 そして表面処理は方法としては、有機金属化合物、もしくは、その溶液にディップした後、100℃付近の温度で0.5～1.0時間加熱し、被覆反応を行うのが一般的であるが、化合物の種類によつて、その条件には若干の差がある。皮膜の厚さはこの操作を繰り返すことによつて厚くすることも可能であるが、表面処理の効果及び、経済性を考慮して、その厚さは1～5μmが適当である。また磁石基材の酸化し易い性質を考慮すると加熱は不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。

15 次に、表面への有機ポリマー皮膜の形成法であるが、使用されるモノマーとしてはビニル重合可能なものなら何でも用い得る。例えば、一置換エチレンとしては、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、及びそのエステル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリルなど、1，1－二置換エチレンとしては、塩化ビニリデン、メタクリル酸及びそのエステルなどが挙げられる。また例えばグリシジルメタクリレート、ブタジエンのような二官能性モノマーを使用すると、架橋体を形成することができるが、これに限定されないのは勿論である。

重合方法としては懸濁重合、塊状重合、乳化重合、溶液重合などが使用できる。水分との接触を避けるためには塊状重合、溶液重合が望ましいが、その場合使用される溶媒としては、モノマー可溶のものなら何でも良いことは勿論である。またモノマーを重合させる重合触媒が必要であり、カチオン、アニオン、ラジカル系のものが採用できるが、反応の制御のし易さを考慮すると、ラジカル重合開始剤が望ましく、過酸化物、アゾ化合物、紫外線、γ線、電子線、熱などの単独もしくは組み合わせが用い得る。

以上のような方法で得られる有機ポリマー皮膜は、その工程中に水を使用する必要がないため、メッキなどに比較して処理工程での磁石合金の酸化の恐れがなく、また皮膜形成前に磁石を表面処理を加えているので、下地との接着強度が大きく、耐酸化性、信頼性に優れたものである。また皮膜の厚みはコスト、寸法精度、耐酸化性の面

から、表面処理層も含め5～25 μm が望ましい。

〔実施例〕

次に、本発明の一実施例について説明する。

〈実施例1〉

純度95%以上のNd、電解鉄、フェロボロンを所定量秤量し、アルゴン雰囲気中高周波加熱により溶解して鑄込み、64.9wt%Fe-34wt%Nd-1.1wt%合金のインゴットを得た。次に、このインゴットを粗粉碎し、ボールミルによる湿式粉碎で平均粒径3 μm の微粉末を得た。この粉末を20K Oe の磁界中、1ton/ cm^2 の圧力で成形した。得られた成形体を1050～1100 $^{\circ}\text{C}$ 、2時間真空焼結後、炉冷して焼結体を得、この焼結体を500～600 $^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理した後急冷した。上記の方法で得た永久磁石から10mm \times 10mm \times 10mmの寸法に試験片を切り出した。

次に、まず表面処理工程として、上記試験片をトリクレンで洗浄脱脂後、ビニルトリエトキシランにディップした後、アルゴン雰囲気中で110 $^{\circ}\text{C}$ \times 20分間加熱で試験片の表面に表面処理層を形成した。この表面処理層の厚みは最大で5 μm 、最小で2 μm であった。次に、有機ポリマー皮膜の形成工程として、表面処理層に被覆された磁石の試験片をメタクリル酸メチルの10wt%テトラヒドロフラン溶液に浸漬し、重合触媒としてアゾビスイソプロクロニトリルを0.02mole/ ℓ の濃度となるように添加し、50 $^{\circ}\text{C}$ で1時間保持して重合反応を行う。その結果、最大で19 μm 、最小で15 μm の厚みを有するポリメタクリル酸メチルの有機ポリマー皮膜を得た。

〈実施例2〉

実施例1と同様に調整した磁石試験片を実施例1と全く同じ条件で表面処理し、ガラス管内に装入、真空引した後、スチレンとアクリロニトリルのモノマーの蒸気を2：1で混合したガスを20ml/分流した状態で、50wattの紫外線ランプにより紫外線を30分間照射した。この時、試験片の磁石表面にむらなく紫外線を照射できるようにガラス管を回転した。この結果、スチレンとアクリ*

*ロニトリルの有機ポリマーの皮膜を得、その厚みは最大で15 μm 、最小で11 μm であった。

〈実施例3〉

実施例1と同様に調整した磁石試験片を実施例1と全く同じ条件で表面処理し、グリシジルメタクリレートと10wt%メチルエチルケトン溶液に浸漬し、過酸化ベンゾイルと水酸化第一鉄をそれぞれ0.02mole/ ℓ の濃度となるように添加して、30 $^{\circ}\text{C}$ で30分間保持し重合反応を行つたところ、ポリグリシジルメタクリレートの有機ポリマー皮膜を得た。その厚みは最大で18 μm 、最小で13 μm であった。

〈比較例1〉

実施例1と同様に調整した磁石試験片を、本発明に係る表面処理を施さないで、メタクリル酸メチルの10%テトラヒドロフラン溶液に浸漬し、重合触媒としてアゾビスイソプロクロニトリルを0.02mole/ ℓ の濃度となるように添加し、50 $^{\circ}\text{C}$ で1時間保持し重合反応を行つたところ、最大で20 μm 、最小で16 μm の厚みを有するポリメタクリル酸メチルの有機ポリマー皮膜を得た。

〈比較例2〉

実施例1と同様に調整した磁石試験片に、本発明に係る表面処理を施さないで、粘度平均分子量約 1.2×10^5 のポリメタクリル酸メチルを25wt%でトルエンに溶解したポリマー溶液を塗布乾燥し、厚さ最大19 μm 、最小10 μm のポリメタクリル酸メチルの有機ポリマー皮膜を得た。

これらの方法で得られた磁石の試験片について、次に示す試験法により評価を行い、その結果を表-1に示した。

① 磁気特性

B-HTracerを使用して各試験片の減磁特性を測定した。

② 抽出試験

各試験片をベンゼンに浸漬し、75 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持した後、ポリマー残率を測定した。ポリマー残率は次の計算式により計算した。

$$1 - \frac{(\text{浸漬後の試験片の重量}) - (\text{被膜形成前の試験片の重量})}{(\text{浸漬前の試験片の重量}) - (\text{被膜形成前の試験片の重量})} \times 100(\%)$$

③ 接着強度試験

各試験片をアラルダイトHV-998(硬化剤)、アラルダイトAV-138(主剤)(いずれも商品名)

により金属に接着させ、その時の剪断引張り強度を測定した。

④ 塩水噴霧試験

各試験片に、72時間、5%食塩水（JIS-Z-2371）を噴霧した。

表 1

	①磁気特性				②残率ポリマ — (%)	③接着強度 (kgf/cm ²)	④塩水噴霧試験
	Br (KG)	BHc (KOe)	(BH) _{max} (MGoe)	H _c (KOe)			
実施例 1	12.7	9.5	39.0	10.0	72	220	外観変化なし
// 2	12.8	9.4	38.5	9.8	70	205	//
// 3	12.7	9.6	39.0	10.0	88	210	//
比較例 1	12.7	9.6	39.0	10.0	0	160	エッジ部に赤錆発生
// 2	12.8	9.7	39.1	9.8	0	125	表面全体に斑点状に赤錆発生
比較例 3 (無処理)	12.9	9.7	40.0	10.1	—	230	表面全体に赤錆発生

その結果、表 1 の抽出試験の項目に示したように、本発明による有機ポリマーの皮膜は磁石表面に化学的に結合していて、それにより接着強度、耐酸化性が向上した磁石が得られることが認められた。尚、比較例 2 で表面に斑点状の錆が発生したのは、塗膜の乾燥過程で溶媒が蒸発し、塗膜に微小なボイドが生成したためと思われる。

また以上の実施例では、Nd-Fe-B 磁石について述べたが、実質上等質な R₂T₁₄B 系について

も同様の効果のあることは論を俟たない。

〔発明の効果〕

以上の説明から分かるとおり、本発明によれば、有機ポリマー皮膜の形成工程中において、水を全く使用する必要がなく、且つ、有機ポリマー皮膜を磁石表面に強固に結合することから、錆の発生が完全に防止され、且つ、従来法に比べ接着強度も向上した耐酸化性に優れた RFB 系焼結型永久磁石が得られる。